

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]It is related with the laminated ceramic electronic component which comprised this invention by using conductive paste suitable for gravure printing, and this conductive paste for formation of an inner conductor layer.

Therefore, it is related with the improvement about the solvent component especially contained in conductive paste.

[0002]

[Description of the Prior Art]The layered product which has a laminated structure of two or more ceramic layers with which laminated ceramic electronic components, such as a laminated ceramic capacitor, are equipped, After printing and laminating the conductive paste which should serve as an inner conductor by screen-stencil etc. to a ceramic green sheet, it is obtained by carrying out simultaneous calcination of these.

[0003]In the mixture containing a binder component and solvent components, such as butyral resin, distributed processing is carried out, it is considered as a slurry, and a ceramic green sheet is obtained kneading and by fabricating this slurry to a sheet shaped in the end of ceramic precursor powder.

[0004]On the other hand, as conductive paste, what was able to obtain solvent components, such as binder components, such as conductive materials, such as metal powder, ethyl cellulose resin, and an alkyd resin, and terpeneol, by mixing and carrying out distributed processing is used.

[0005]As mentioned above, ethyl cellulose is used for the common conductive paste for an inner conductor layer as a binder component, i.e., a resinous principle, and terpeneol is used for it as a solvent component.

[0006]However, if such conductive paste is printed to a ceramic green sheet, butyral resin as a binder component contained in a ceramic green sheet will be dissolved by terpeneol. The dissolution of this butyral resin causes homogeneous degradation of a ceramic green sheet. Thus, the phenomenon in which a ceramic green sheet receives a damage is called the sheet attack.

[0007]A sheet attack is generated not only when butyral resin is used as a binder component of a ceramic green sheet, but when the solvent component of conductive paste may dissolve the binder component of a ceramic green sheet.

[0008]A laminated ceramic electronic component is received with the miniaturization of the various electronic equipment which makes a portable telephone in recent years representation, much more lamination being desired, for example, setting to a laminated ceramic capacitor -- the thickness of a dielectric ceramic layer -- in other words, lamination of the thickness of a ceramic green sheet is carried out to about 5 micrometers. About a sheet attack, when the thickness of a ceramic green

sheet is comparatively thick, it does not become a problem practically, but when lamination has progressed to 5 micrometers or less, the adverse effect by sheet attack actualizes.

[0009]When fabricating a ceramic green sheet on a base material like a carrier film, a sheet attack brings about the poor exfoliation from the base material of a ceramic green sheet, or produces a hole and a wrinkle in a ceramic green sheet. As a result, if the lamination work for obtaining a raw layered product becomes difficult and a laminated ceramic electronic component is manufactured using such a ceramic green sheet, a short defect incidence rate will become high and will cause the problem that the target electrical property is not acquired.

[0010]Then, in order to solve the problem of a sheet attack, use as a solvent component for conductive paste by using as the main solvent the solvent which does not dissolve butyral resin in a ceramic green sheet, for example, or. Or the thing a certain solvent component which was added in fixed quantity and made into the partially aromatic solvent system is used [ a thing ] for another solvent which does not dissolve butyral resin to the main solvent (terpineol) in conductive paste, For example, JP,6-236827,A, JP,7-21833,A, It is proposed in JP,7-240340,A, JP,8-162358,A, JP,8-111346,A, JP,11-53939,A, JP,11-31634,A, JP,11-273987,A, JP,11-306860,A, etc.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, if a solvent component is selected as mentioned above only paying attention to the point of not dissolving butyral resin, the balance of the boiling point of a solvent and the drying temperature of the printed film of conductive paste may worsen, and desiccation of a printed film may become very slow.

[0012]In order to correspond to a printing method like gravure printing that a printed film is formed at high speed, the drying rate of a solvent must be substantially quick as conductive paste compared with the drying rate demanded at the time of screen-stencil.

[0013]Although a ceramic green sheet is usually rolled round by rolled form after printing of conductive paste, When desiccation of the solvent component contained in conductive paste is slow, while it has been in a state with insufficient desiccation of the printed film on a ceramic green sheet, a ceramic green sheet will be rolled round. Therefore, the conductive paste which forms a printed film adheres to the ceramic green sheet portion in the position which laps with this, and the problem of a lacking part arising in printed figures, the thickness of a printed film showing dispersion, or unevenness arising violently on the surface of a printed film is caused.

[0014]Since desiccation of conductive paste is insufficient, it will be in the state where the solvent component remained in the printed film. In this state, lamination of a ceramic green sheet will volatilize the solvent component which remained in the de binder process. Since a solvent component will volatilize from the inside of a raw layered product at this time, the gas produced by volatilization, It is going to escape to the exterior along between the ceramic green sheets with which a layered product is equipped, the stress accompanying it is exerted on a raw layered product, and, as a result, the problem of being easy to generate structure defects, such as interlaminar peeling and a crack, is also brought about.

[0015]If many hours are fully spent by a solvent drying process in order to reduce above-mentioned fault as much as possible, productivity will fall.

[0016]On the other hand, since the solvent component evaporates in the middle of [ of the case where the solvent whose desiccation is too quick is used ] printing, the viscosity of conductive paste will rise and the version of gravure printing will be got clogged with conductive paste in connection with it. As a result, a good printability -- produce a lacking part in a printed film, the thickness of a printed film shows dispersion, or unevenness arises violently on the surface of a printed film -- is not acquired.

[0017]Therefore, when the raw layered product produced by laminating the ceramic green sheet in which the printed film which has such fault was formed is calcinated, The open circuit called an electrode piece in an inner conductor layer arises, a proper flow is not obtained but the fault that the

electrical property of a laminated ceramic electronic component is poor arises.

[0018] Since it is such, in selection of the solvent component of conductive paste, it must take into consideration from a viewpoint of the both sides of a sheet attack which was mentioned above, and drying property.

[0019] Then, while the purpose of this invention solves the problem of a sheet attack, It is providing the conductive paste for gravure printings which can attain rationalization of drying time, and can raise productivity by it, and does not generate faults, such as interlaminar peeling and a crack, so that stable gravure printing in a high speed can be carried out.

[0020] Other purposes of this invention are to provide the laminated ceramic electronic component constituted by using the conductive paste mentioned above for formation of an inner conductor layer.

[0021]

[Means for Solving the Problem] This invention is first turned to conductive paste used in order to form an inner conductor layer in a laminated ceramic electronic component provided with an inner conductor layer prolonged over a specific interface between two or more ceramic layers by gravure printing.

[0022] Conductive paste concerning this invention is provided with the following.

A formed element containing metal powder.

Resinous principle.

Dispersing agent.

Solvent component.

In order to solve a technical technical problem mentioned above, in this invention, it is the feature as a solvent component to use the following specific solvents.

[0023] When solvents used as a solvent component are enumerated, namely, 1-P-menthene, P-menthonaphtene, a myrcene, an alpha pinene, alpha-terpinene, gamma-terpinene, They are 3-octyl acetate, P-cymene, 1-menthyl acetate, dihydroTAPI nil methyl ether, TAPI nil methyl ether, 1,1-diisopropylhexane, 3,7-dimethyloctyl acetate, and ethylbenzene.

[0024] Even if a solvent enumerated upwards is used independently, and two or more sorts are mixed and it is used, it may be further used in combination of a solvent enumerated upwards and other solvents (for example, other solvents in which a solvent enumerated upwards differs in the boiling point).

[0025] In manufacture of a laminated ceramic electronic component in which butyral resin is contained in a ceramic green sheet which should serve as a ceramic layer, conductive paste concerning this invention is applied especially advantageously.

[0026] About a content ratio of formed elements other than a solvent component which is contained in conductive paste concerning this invention and which was mentioned above, a resinous principle, and a dispersing agent, it is preferred that 30 to 70 % of the weight and a resinous principle are 1 to 10 % of the weight, and a formed element is [ a dispersing agent ] 0.05 to 5 % of the weight.

[0027] As for metal powder contained in conductive paste, it is preferred that it is the powder containing nickel.

[0028] This invention is turned also to a laminated ceramic electronic component provided with an inner conductor layer prolonged over a specific interface between two or more ceramic layers again. A laminated ceramic electronic component concerning this invention is characterized by consisting of a sintered compact produced by calcinating conductive paste which requires an above-mentioned inner conductor layer for this invention that was mentioned above.

[0029] This laminated ceramic electronic component is preferably applied to a laminated ceramic capacitor. In this case, an inner conductor layer is arranged so that electric capacity may be obtained via a ceramic layer, and further a laminated ceramic electronic component, In order to be

formed on an outside surface of a layered product constituted with two or more ceramic layers and to take out electric capacity, it has exterior electrodes electrically connected to a specific thing of an inner conductor layer.

[0030]

[Embodiment of the Invention]Drawing 1 is a sectional view showing schematically the laminated ceramic capacitor 1 as an example of the laminated ceramic electronic component constituted using the conductive paste for gravure printings concerning this invention.

[0031]The laminated ceramic capacitor 1 is provided with the layered product 2. The layered product 2 is provided with the following.

Two or more dielectric ceramic layers 3 laminated.

Two or more inner conductor layers 4 and 5 formed over two or more specific interfaces between two or more dielectric ceramic layers 3, respectively.

[0032]The inner conductor layers 4 and 5 are formed so that it may arrive even at the outside surface of the layered product 2, but. In the inside of the layered product 2, the inner conductor layer 4 pulled out by even one end face 6 of the layered product 2 and the inner conductor layer 5 pulled out by even the end face 7 of another side are arranged by turns so that electric capacity may be obtained via the dielectric ceramic layer 3.

[0033]In order to take out above-mentioned electric capacity, it is on the outside surface of the layered product 2, and on the end face 6 and 7, the exterior electrodes 8 and 9 are formed, respectively so that it may electrically be connected to the specific thing of the inner conductor layers 4 and 5. On the exterior electrodes 8 and 9, it is it-formed and the 2nd [ it ] plating layer 12 and 13 that consists of solder, tin, etc. further is formed for the 1st plating layer 10 and 11 that consists of nickel, copper, etc. on it, respectively.

[0034]In such a laminated ceramic capacitor 1, the inner conductor layers 4 and 5 give conductive paste which is explained in detail below by gravure printing on the ceramic green sheet which should serve as the dielectric ceramic layer 3, and comprise a sintered compact produced by calcinating this.

[0035]Although conductive paste contains the formed element containing metal, a resinous principle, a dispersing agent, and a solvent component, As a solvent component, 1-P-menthene, P-menthonaphtene, a myrcene, an alpha pinene, alpha-terpinene, gamma-terpinene, 3-octyl acetate, P-cymene, 1-menthyl acetate, dihydroTAPI nil methyl ether, TAPI nil methyl ether, The thing containing at least one sort chosen from 1,1-diisopropylhexane, 3,7-dimethyloctyl acetate and the thing that consists of at least one sort chosen from ethylbenzene, or the thing enumerated upwards is used. Such a solvent is selected based on the following knowledge.

[0036]Since the binder resin contained in a ceramic green sheet is dissolved by the solvent component in conductive paste, a sheet attack is generated. Generally as binder resin contained in a ceramic green sheet, butyral resin is used.

[0037]Then, as a result of investigating the relation between the solubility of butyral resin to a solvent, and the generation rate which a hole and a wrinkle generate when a solvent is dropped at a ceramic green sheet, when a solvent was dropped at a ceramic green sheet as solubility is 1.0 or less, it found out that neither a hole nor a wrinkle occurred.

[0038]On the other hand, the relative vapor rate (acetic acid-n-butyl is set to 1.) of the solvent component in conductive paste, As a result of investigating the relation between the blur at the time of printing, or the generation rate of paste plugging to a version, when the relative vapor rate used the solvent which is 0.80 or less, it found out that paste plugging to the version for the blurs or gravure printings at the time of printing did not occur.

[0039]The relation between the relative vapor rate of the solvent component in conductive paste, and the dryness of the printed film under the general drying condition applied from the former, And

if a relative vapor rate uses the solvent which is 0.02 or more as a result of investigating a relation with the generation rate of interlaminar peeling in a laminated ceramic electronic component, or a crack, respectively, It found out that sufficient desiccation of a printed film was checked and interlaminar peeling or the crack in a laminated ceramic electronic component did not occur.

[0040]Since it is such, while the solubility to the binder resin contained in a ceramic green sheet about the solvent component contained in conductive paste is 1.0 or less, When relative vapor rates when acetic acid-n-butyl is set to 1 were 0.02 or more and 0.80 or less and such a solvent component is used in conductive paste, it turns out that a sheet attack does not arise, rationalization of drying time can be attained, and structure defects, such as interlaminar peeling and a crack, do not arise.

[0041]Various solvents which were enumerated before were found out based on such knowledge.

[0042]Even if these solvents are not independent and it is a partially aromatic solvent system, further, The same effect is demonstrated, when solubility and a relative vapor rate filled the above numerical value ranges and it uses as a solvent component contained in conductive paste, even if it is a partially aromatic solvent system of at least one sort of these solvents, and other solvents. Namely, even if at least one sort in the solvent contained in a partially aromatic solvent system has not satisfied the numerical value range of the above solubility and a relative vapor rate, As a partially aromatic solvent, if the numerical value range of these solubility and a relative vapor rate is satisfied, it can use as a solvent component for the conductive paste concerning this invention.

[0043]A publicly known thing can be used about formed elements other than the solvent component contained in the conductive paste concerning this invention, the resinous principle as a binder, and a dispersing agent.

[0044]What is necessary is just to consist of metal which bears the calcination temperature and the firing environments of the ceramic green sheet calcinated simultaneously with conductive paste as metal powder contained in a formed element.

[0045]For example, as metal powder contained in the conductive paste for a laminated ceramic capacitor, the powder which consists of an alloy containing the mixture of the powder which consists of palladium, silver, gold, platinum, nickel, copper, etc., or these powder, or the metal mentioned above can be used. If the powder which contains nickel especially is used, it is effective in reduction of the cost of a laminated ceramic capacitor.

[0046]As metal powder contained in the conductive paste for a multilayered ceramic substrate, the powder which consists of an alloy containing the mixture of the powder which consists of silver, palladium, copper, etc., or these powder, or the metal mentioned above can be used.

[0047]The formed element may include the end of ceramic powder besides metal powder. When the layered product 2 of a raw state which has the structure which laminated the ceramic green sheet which should serve as the inner conductor layers 4 and 5 formed with conductive paste and the dielectric ceramic layer 3 speaking of the laminated ceramic capacitor 1 shown in drawing 1 is calcinated at an elevated temperature, Since the stress by gap of sintering contraction will occur inside the layered product 2 if sintering temperature has a difference between the metal powder contained in the conductive paste used as the inner conductor layers 4 and 5, and the ceramics contained in a ceramic green sheet, peeling, a crack, etc. occur in the layered product 2. These evils can be made hard to produce by including the end of ceramic powder in a formed element.

[0048]As for the content ratio of the formed element containing metal powder, in the conductive paste concerning this invention, it is preferred to be considered as 30 to 70 % of the weight. By adjusting the ratio of a formed element in this range, the printed film thickness made into the purpose can be obtained by being stabilized.

[0049]the case where the content ratio of a formed element is less than 30 % of the weight -- the density of the formed element in a printed film, more specifically, the density of metal powder becomes low too much. As a result, speaking of the laminated ceramic capacitor 1 shown in

drawing 1, At the time of sintering, faults, such as an open circuit of the inner conductor layers 4 and 5, arise, and the laminated ceramic capacitor 1 which has the electrical property where dispersion was arisen and stabilized in the usable area of the inner conductor layers 4 and 5 may be unable to be obtained.

[0050]On the other hand, when the content ratio of a formed element exceeds 70 % of the weight, faults, such as dispersion in the printed film thickness by version plugging, may occur at the time of gravure printing.

[0051]As a resinous principle, ethyl cellulose, an alkyd resin, etc. can be used, for example.

[0052]As for the content ratio of a resinous principle, in the conductive paste concerning this invention, it is preferred to be considered as 1 to 10 % of the weight.

[0053]If the ratio of this resinous principle is less than 1 % of the weight, the viscosity of conductive paste will become low too much, a blot, sagging, etc. will occur at the time of printing, when conversely more than 10 % of the weight, the viscosity of conductive paste may become high too much, and a blur may occur at the time of printing. These blots and a blur bring about the defect of shape of an inner conductor layer, and cause dispersion in the electrical property of a laminated ceramic electronic component.

[0054]On the other hand, since the organic substance quantity in a layered product raw [ for obtaining a laminated ceramic electronic component ] will increase if there are more resinous principles than 10 % of the weight, the structure defect due to the fall of degreasing nature, etc. occur, and the characteristics degradation of a laminated ceramic electronic component and the fall of the yield may be caused.

[0055]As a dispersing agent, the dispersing agent of anionic or a fatty acid system can be used suitably.

[0056]As for the content ratio of a dispersing agent, in the conductive paste concerning this invention, it is preferred to be considered as 0.05 to 5 % of the weight. Since the addition of a dispersing agent influences the dispersibility of conductive paste directly, it is properly used within the limits of the above according to the content ratio of a formed element.

[0057]When the content ratio of a dispersing agent is less than 0.05 % of the weight, since the amount of adsorption of the dispersing agent to the surface of formed element powder like metal powder is not enough, dispersibility falls, by condensation of formed element powder, the mass material on a printed film may increase and the characteristic of a laminated ceramic electronic component may fall.

[0058]On the other hand, since the organic substance quantity in a layered product raw [ for obtaining a laminated ceramic electronic component ] will increase if there are more content ratios of a dispersing agent than 5 % of the weight, the characteristics degradation and yield lowering of a laminated ceramic electronic component which were obtained by the structure defect due to the fall of degreasing nature, etc. occurring may be caused.

[0059]As mentioned above, although the laminated ceramic capacitor 1 or a multilayered ceramic substrate as shown in drawing 1 was illustrated as a laminated ceramic electronic component in which the conductive paste for gravure printings concerning this invention is used for formation of an inner conductor layer, In addition, it is applicable also to formation by the gravure printing of the inner conductor layer with which laminated ceramic electronic components, such as a lamination ceramic inductor and lamination ceramic LC parts, are equipped.

[0060]Next, the example of an experiment carried out according to this invention is explained.

[0061]

[The example 1 of an experiment] In the example 1 of an experiment, the solvent contained in conductive paste was used independently respectively.

[0062]1. As shown in Table 1, in the example 1 of an experiment of \*\*\*\*\* of a solvent component as a solvent, 1-P-menthene, P-menthonaphtene, a myrcene, an alpha pinene, alpha-terpinene,

gamma-terpinene, 3-octyl acetate, P-cymene, 1-menthyl acetate, DihydroTAPI nil methyl ether, TAPI nil methyl ether, 1,1-diisopropylhexane, 3,7-dimethyloctyl acetate, ethylbenzene, SHITORONE reel formate, n-propanol, terpeneol, ocimene, and L-menthone were prepared, respectively.

[0063]

[Table 1]

溶剤記号	溶剤種	溶解度	相対蒸発速度
A	1-P-メントン	0.042	0.172
B	P-メントン	0.028	0.195
C	ミルセン	0.493	0.177
D	α-ピネン	0.112	0.105
E	α-テルピネン	0.919	0.113
F	γ-テルピネン	0.072	0.046
G	3-オクチルアセテート	0.319	0.056
H	P-サイメン	0.072	0.084
I	1-メントルアセテート	0.501	0.020
J	ジヒドロターピニルメチルエーテル	0.117	0.051
K	ターピニルメチルエーテル	0.286	0.087
L	1,1-ジイソプロピルヘキサン	0.104	0.121
M	3,7-ジメチルオクチルアセテート	0.108	0.031
N	エチルベンゼン	0.892	0.730
O	シトロネールフォーマート	0.460	0.013
P	n-プロパノール	20.00	0.940
Q	ターピネオール	12.20	0.016
R	オンメン	15.36	0.156
S	L-メントン	6.610	0.027

[0064]2. The butyral resin 20g which is a binder which it is going to use in a ceramic green sheet later was added in each solvent 200g about each solvent A-S shown in the schedule 1 of solubility, and it mixed uniformly with the agitator. Then, only the supernatant fluid portion was applied to the centrifuge, and 100g of supernatant fluids of the solution after centrifugal separation were extracted. The extracted supernatant liquid was dried for 24 hours in the vacuum oven set as the degree of vacuum of 1330 Pa at the temperature of 50 \*\*. It asked for solubility by measuring the weight of the powder which remained after desiccation. The result is shown in the column of "solubility" of Table 1.

[0065]3. About each solvent A-S shown in the schedule 1 of the relative vapor rate, in the container of identical shape, weighing of each solvent 10g was carried out, and it was dried for 30 minutes in the oven set as the temperature of 60 \*\*. The loss on drying at that time was measured, and unit time and the loss on drying per unit area were computed from this measurement result.

[0066]By the same method as the above, unit time and the loss on drying per unit area were computed also about acetic acid-n-butyl.

[0067]Next, the relative loss on drying of each solvent at the time of setting loss on drying about acetic acid-n-butyl to 1 was calculated, and this was made into the relative vapor rate. The result is shown in the column of the "relative vapor rate" of Table 1.

[0068]4. By mixing each of solvent A-S shown in manufacture, next the formed element (nickel powder) of conductive paste, a dispersing agent, and Table 1, the 1st mil base was obtained and this was prepared in the resin pot with a capacity of 1 l. with the ball (diameter of 5 mm). By rotating this prepared pot at certain rotation speed for 12 hours, pot mill distributed processing was performed and the 1st slurry was obtained.

[0069]Next, by adding the organic vehicle which mixed the resinous principle and the solvent beforehand, by obtaining the 2nd mil base and making it rotate at certain rotation speed further for

12 hours, pot mill distributed processing was performed and the 2nd slurry was obtained in the above-mentioned pot.

[0070]Next, after adjusting so that slurry viscosity may be 0.5 or less Pa-s, where the 2nd slurry is warmed, An opening uses for 20 micrometers, 10 micrometers, 5 micrometers, 3 micrometers, and a final stage the membrane type filter of a twice as many opening as the first [ an average of ] particle diameter of the metal powder contained in a formed element, Pressure filtration of pressure less than <sup>2</sup> of 1.5kg/cm was performed, filtration treatment which removes mass material was performed, and the conductive paste concerning each of the samples 1-19 shown in Table 2 was obtained.

[0071]5. By kneading 90% of the weight of the barium titanate series powder in which the ceramic green sheet carried out manufacture minuteness making, 5% of the weight of butyral resin, and 5% of the weight of ethanol, Ceramic slurry was obtained, the doctor blade was applied to this, and the 5-micrometer-thick ceramic green sheet was fabricated.

[0072]6. Gravure printing of each of the conductive paste 1-19 which carried out the sheet-proof [ evaluation (1) ] attack nature above-mentioned was carried out to the above-mentioned ceramic green sheet the speed for 20-m/. The ceramic green sheet after printing was put into the hot wind method dryer set as the temperature of 100 \*\*, and it dried for 2 seconds. It was checked with the metallurgical microscope (one 100 times the magnification of this) whether the hole or the wrinkle would have arisen at the surface and the rear face of the ceramic green sheet after desiccation.

[0073]That the hole or the wrinkle has arisen in the ceramic green sheet, It is the result of the solvent component in the used conductive paste dissolving and swelling the binder in a ceramic green sheet, and it can be considered that that by which the hole or the wrinkle was checked in this way is what the sheet attack has produced.

[0074]Therefore, the evaluation result about the existence of the sheet attack by the existence of a hole or a wrinkle is shown in the column of the "sheet-proof attack nature" of Table 2. Here, "O" shows that a hole or a wrinkle was not checked and, as for "x", shows that the hole or the wrinkle was checked.

[0075](2) That evaluation with sufficient desiccation was performed about the printed film which passed through the drying condition for evaluation of sheet-proof [ drying above-mentioned ] attack nature, and the same drying condition. The method of evaluation touched with the finger the printed film which passed through this drying condition, made enough [ desiccation ] that in which a coat does not adhere to a finger, and made insufficient [ desiccation ] that in which a coat adheres to a finger. The result is shown in the "drying" column of Table 2. In Table 2, it is shown that the desiccation of "O" was enough and "x" shows that desiccation was insufficient.

[0076](3) It was observed with the optical microscope whether the deficit of the printed film in which gravure printing was carried out by the same conditions as the gravure printing carried out in the evaluation of sheet-proof attack nature in which the deficit and the printing plate of the printed film carried out the blinding above-mentioned would have arisen. It was observed with the optical microscope whether blinding would have arisen in the gravure printing after printing. These results are shown in each column of the "deficit" of Table 2, and "blinding."

[0077](4) The printed film used as an inner conductor layer produced the raw layered product by which 100 stratification was carried out by laminating and bonding two or more ceramic green sheets which passed through each process of gravure printing and desiccation carried out in the evaluation of sheet-proof attack nature which carried out the structure defect above-mentioned by thermo-compression.

[0078]Next, this raw layered product was cut so that it might become a plane size of 3 mm x 5 mm, degreasing and calcination were carried out, and the layered product after sintering was obtained.

[0079]Next, the existence of generating of structure defects, such as interlaminar peeling in the interface of an inner conductor layer and a ceramic layer and a crack, was investigated by grinding



the layered product after each obtained sintering, and observing the polish section with an optical microscope. The number of samples to 50 samples which the structure defect generated is shown in the column of the "structure defect occurrences" of Table 2.

[0080]

[Table 2]

試料 番号	使用 溶剤種	耐シートアタック性	乾燥性	欠陥	目詰まり	構造欠陥 発生数	判定
1	A	○	○	無	無	0/50	○
2	B	○	○	無	無	0/50	○
3	C	○	○	無	無	0/50	○
4	D	○	○	無	無	0/50	○
5	E	○	○	無	無	0/50	○
6	F	○	○	無	無	0/50	○
7	G	○	○	無	無	0/50	○
8	H	○	○	無	無	0/50	○
9	I	○	○	無	無	0/50	○
10	J	○	○	無	無	0/50	○
11	K	○	○	無	無	0/50	○
12	L	○	○	無	無	0/50	○
13	M	○	○	無	無	0/50	○
14	N	○	○	無	無	0/50	○
* 15	O	○	×	無	無	34/50	×
* 16	P	×	○	有	有	41/50	×
* 17	Q	×	×	無	無	38/50	×
* 18	R	×	○	無	無	28/50	×
* 19	S	×	○	無	無	22/50	×

[0081]In Table 2, it is the sample besides the scope of this invention which gave \* to the sample number.

[0082]7. As shown in the consideration table 2, about all sheet-proof attack nature, drying property, deficits, the blinding, and structure defect occurrences, fault does not arise but the samples 1-14 show the good result. About these samples 1-14, as shown in Table 1, solubility is 1.0 or less and, as for solvent A-N used for conductive paste, the relative vapor rate fulfills 0.02 or more and 0.80 or less conditions.

[0083]To these, as the sample 15 is shown in Table 2, about sheet-proof attack nature, a deficit, and blinding, fault does not arise, but the good result is shown, but fault arises in drying property and there are many structure defect occurrences like 34/50. This is considered that the relative vapor rate of the solvent O used for conductive paste in the sample 15 is because it is very late like 0.013 as shown in Table 1. Since desiccation of a solvent component is slow, after it became insufficient drying a printed film and the solvent component has remained in a printed film, A ceramic green sheet will be laminated, the solvent component which remained in the de binder process volatilizes, and it is thought that many structure defects, such as interlaminar peeling and a crack, occurred by this.

[0084]As shown in Table 2, drying property is good, but in sheet-proof attack nature, a deficit, blinding, and structure defect occurrences, fault has produced the sample 16. This is considered to be because for the relative vapor rate to be quick like 0.940 greatly like 20.00, as the solubility of the solvent P contained in the conductive paste used in the sample 16 shows in Table 1. That is, a sheet attack arises according to solubility being large, and it is thought that it is because the solvent volatilizes in process of gravure printing and the viscosity of conductive paste rose with a relative vapor rate being quick.

[0085]As shown in Table 2, the sample 17 does not produce fault about a deficit and blinding, but shows the good result, but fault has produced it about sheet-proof attack nature, drying property, and structure defect occurrences. This is considered to be because for the relative vapor rate to be slow like 0.016 greatly like 12.20, as the solubility of the solvent Q contained in the conductive paste used in the sample 17 shows in Table 1. That is, it is thought by a sheet attack arising according to solubility being large, and being in the state where it became insufficient drying a printed film and the solvent component remained in the printed film according to a relative vapor rate being slow that structure defects, such as interlaminar peeling and a crack, occurred.

[0086]As shown in Table 2, the samples 18 and 19 do not produce fault about drying property, a deficit, and blinding, but show the good result, but in sheet-proof attack nature and structure defect occurrences, fault has produced them. By the solubility of the solvents R and S contained in the conductive paste used in the samples 18 and 19, respectively being large like 15.36 and 6.610 respectively, as shown in Table 1, since the sheet attack arose, this is considered.

[0087]

[The example 2 of an experiment] In this example 2 of an experiment, the partially aromatic solvent system mixed with the mixing ratio shown in Table 3 was used as a solvent component contained in conductive paste.

[0088]The solubility and the relative vapor rate of each partially aromatic solvent were investigated by the same method as the case of the example of an experiment. The result is shown in Table 3.

[0089]

[Table 3]

溶剤 記号	混合溶剤種	混合比率 (重量%)	溶解度	相対蒸発速度
a	1- <i>p</i> -メンテン+ <i>p</i> -メンタン	50 : 50	0.035	0.184
b	1-メントン+1-メンチルアセテート	50 : 50	3.556	0.024
c	1-メントン+1-メンチルアセテート	5 : 95	0.807	0.025
d	シトロネリールフォーマート +3,7-ジメチルオクチルアセテート	50 : 50	0.284	0.022
e	シトロネリールフォーマート+ +3,7-ジメチルオクチルアセテート	70 : 30	0.354	0.018
f	エチルベンゼン+1-メンチルアセテート	50 : 50	0.697	0.375
g	$\alpha$ -ピネン+ $\alpha$ -テルピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	0.342	0.090
h	1-メントン+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	2.699	0.056
i	1-メントン+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	10 : 45 : 45	0.744	0.071
j	シトロネリールフォーマート+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	0.239	0.051
k	シトロネリールフォーマート+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	80 : 10 : 10	0.423	0.019
l	エチルベンゼン+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	0.412	0.337
m	ターピネオール+ <i>p</i> -メンタン	5 : 95	0.637	0.186

[0090]Henceforth, conductive paste was manufactured, and the ceramic green sheet was manufactured, and the same method as the case of the example 1 of an experiment estimated sheet-proof attack nature, drying property, the existence of a deficit, the existence of blinding, and structure defect occurrences.

[0091]Each evaluation result of sheet-proof [ these ] attack nature, drying property, a deficit,

blinding, and structure defect occurrences is shown in Table 4.

[0092]

[Table 4]

試料 番号	使用 溶剤種	耐シート アタック性	乾燥性	欠陥	目詰まり	構造欠陥 発生数	判定
21	a	○	○	無	無	0/50	○
* 22	b	×	○	無	無	28/50	×
23	c	○	○	無	無	0/50	○
24	d	○	○	無	無	0/50	○
* 25	e	○	×	無	無	36/50	×
26	f	○	○	無	無	0/50	○
27	g	○	○	無	無	0/50	○
* 28	h	×	○	無	無	32/50	×
29	i	○	○	無	無	0/50	○
30	j	○	○	無	無	0/50	○
* 31	k	○	×	無	無	38/50	×
32	l	○	○	無	無	0/50	○
33	m	○	○	無	無	0/50	○

[0093]In Table 4, it is the sample besides the scope of this invention which gave \* to the sample number.

[0094]As shown in Table 4, fault does not arise about sheet-proof attack nature, drying property, a deficit, blinding, and structure defect occurrences, but the samples 21, 23, 24, 26, 27, 29, 30, 32, and 33 show the good result. About the partially aromatic solvent a, c, and d contained in the conductive paste used in these samples, respectively, f, g, i, j, l, and m, as shown in Table 3, this, It is because the conditions that solubility is 1.0 or less and relative vapor rates are 0.02 or more and 0.80 or less are satisfied.

[0095]As the samples 25 and 31 are shown in Table 4, fault is not produced about sheet-proof attack nature, a deficit, and blinding, but the good result is shown, but drying property has fault and there are many structure defect occurrences like 36/50 and 38/50 respectively. This is because it is late like 0.018 and 0.019, respectively, as the relative vapor rate of the partially aromatic solvents e and k contained in the conductive paste used in the samples 25 and 31, respectively shows in Table 3. Since desiccation of a solvent is slow, it becomes insufficient drying a printed film, after the solvent component has remained in a printed film, the de binder of a raw layered product will be performed, the solvent component which remained in this de binder process will volatilize, and it is thought that structure defects, such as interlaminar peeling and a crack, occurred frequently.

[0096]Fault does not arise about a deficit and blinding, but the samples 22 and 28 show the good result, as shown in Table 4, but fault has produced them about sheet-proof attack nature and structure defect occurrences. By the solubility of the partially aromatic solvents b and h contained in the conductive paste used in the samples 22 and 28, respectively being large like 3.556 and 2.699 respectively, as shown in Table 3, since the sheet attack arose, this is considered.

[0097]

[The example 3 of an experiment] The example 3 of an experiment is carried out in order to check the formed element and resinous principle which are contained in conductive paste, and the desirable content ratio about each of a dispersing agent.

[0098]In this example 3 of an experiment, conductive paste was manufactured by the same method as the case of the example 1 of an experiment using the 1-P-menthene used in the example 1 of an experiment as a solvent component contained in conductive paste. At this time, as shown in Table 5, the ratios of the formed element (nickel powder), the resinous principle, and the dispersing agent were changed, and the conductive paste concerning each sample was produced by using the

remainder as a solvent component (1-P-menthene).

[0099]

[Table 5]

試料 番号	固形成分 (重量%)	樹脂成分 (重量%)	分散剤 (重量%)
41	30	5	3
42	70	5	3
43	50	1.0	3
44	50	10	3
45	50	5	0.05
46	50	5	5.0

[0100]Next, the ceramic green sheet was manufactured by the same method as the case of the example 1 of an experiment.

[0101]Next, while the conductor film thickness made into the purpose applies the predetermined printing conditions used as 1.5 micrometers on a ceramic green sheet, About the printed film obtained by carrying out gravure printing of the conductive paste concerning each sample, while evaluating the existence of thickness and mass material, and the existence of the lacking part, the existence of the blinding to the gravure printing after printing was evaluated. These evaluations were performed about 50 arbitrary points of a printing surface product, and thickness was measured with fluorescence X rays and observed with the metallurgical microscope about the existence of mass material, the existence of a lacking part, and the existence of blinding.

[0102]These results are shown in each column of "printed film thickness", "the existence of mass material", "the existence of a lacking part", and "the existence of blinding" in Table 6.

[0103]Next, after having laminated predetermined number of sheets after drying the ceramic green sheet which printed conductive paste, and pressurizing on condition of predetermined, it cut into the predetermined size and the raw layered product for the laminated ceramic capacitor which makes electric capacity of 100nF a designed value was obtained. Next, the raw layered product was calcinated at a predetermined temperature, exterior electrodes were further formed by baking, and the laminated ceramic capacitor used as a sample was obtained.

[0104]Thus, the electric capacity of the obtained laminated ceramic capacitor was calculated. The result is shown in the column of "electric capacity" in Table 6.

[0105]

[Table 6]

試料 番号	印刷 塗膜厚み ( $\mu\text{m}$ )	塊状物 の有無	欠損部 の有無	目詰まり の有無	静電容量 (nF)
41	1.45	無	無	無	101
42	1.52	無	無	無	100
43	1.48	無	無	無	103
44	1.51	無	無	無	98
45	1.48	無	無	無	101
46	1.46	無	無	無	100

[0106]As shown in the front table 5, a resinous principle has a formed element to 30 to 70% of the weight, and there is to 1 to 10% of the weight, and the samples 41-46 have all dispersing agents in 0.05 to 5% of the weight of within the limits.

[0107]According to the conductive paste which has a content ratio about such a formed element, a resinous principle, and a dispersing agent, as shown in Table 6, as for neither, fault was accepted about the existence and electric capacity of printed film thickness, the existence of mass material,

the existence of a deficit thing, and blinding.

[0108]

[Effect of the Invention]As mentioned above, according to the conductive paste for gravure printings concerning this invention. What does not produce a sheet attack as a solvent component contained there to the ceramic green sheet which used especially butyral resin as binder resin is used, This solvent component can aim at shortening of drying time compared with terpineol, and can fully respond now also to the high-speed printing method of gravure printing, and structure defects by survival of a solvent component, such as interlaminar peeling and a crack, can be prevented from producing it. The problem of the rise of the viscosity of the conductive paste in the printing process produced when desiccation of a solvent component is too quick can also be avoided, and a good printability can be acquired about gravure printing.

[0109]Therefore, it can have good productive efficiency and yield, and a laminated ceramic electronic component like a laminated ceramic capacitor can be manufactured, for example.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-249121

(P2003-249121A)

(43)公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	A 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 6 1	H 0 1 G 4/12	3 6 1 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2002-26493(P2002-26493)  
(22)出願日 平成14年2月4日(2002.2.4)  
(31)優先権主張番号 特願2001-387544(P2001-387544)  
(32)優先日 平成13年12月20日(2001.12.20)  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006231  
株式会社村田製作所  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号  
(72)発明者 渡辺 伸也  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(72)発明者 榎谷 孝行  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内  
(74)代理人 100085143  
弁理士 小柴 雅昭

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性ペーストおよび積層セラミック電子部品

(57)【要約】

【課題】 セラミックグリーンシートに対するシートアタックが生じず、乾燥時間の適正化を図れ、また、積層セラミック電子部品における層間剥離やクラック等の構造欠陥が生じない、グラビア印刷用の導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 導電性ペーストに含まれる溶剤成分として、1-P-メンテン、P-メンタン、ミルセン、 $\alpha$ -ピネン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、3-オクチルアセテート、P-サイメン、1-メンチルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、1, 1-ジイソプロピルヘキサン、3, 7-ジメチルオクチルアセテート、およびエチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のセラミック層および前記セラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える積層セラミック電子部品における前記内部導体膜をグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストであって、  
金属粉末を含む固形成分と、樹脂成分と、分散剤と、溶剤成分とを含み、  
前記溶剤成分は、1-*P*-メンテン、*P*-メンタン、ミルセン、 $\alpha$ -ビネン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、3-オクチルアセテート、*P*-サイメン、1-メンチルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、1, 1-ジイソプロピルヘキサン、3, 7-ジメチルオクチルアセテート、およびエチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種からなる、導電性ペースト。

【請求項2】 複数のセラミック層および前記セラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える積層セラミック電子部品における前記内部導体膜をグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストであって、  
金属粉末を含む固形成分と、樹脂成分と、分散剤と、溶剤成分とを含み、  
前記溶剤成分は、1-*P*-メンテン、*P*-メンタン、ミルセン、 $\alpha$ -ビネン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、3-オクチルアセテート、*P*-サイメン、1-メンチルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、1, 1-ジイソプロピルヘキサン、3, 7-ジメチルオクチルアセテート、およびエチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種を含む、導電性ペースト。

【請求項3】 前記セラミック層となるべきセラミックグリーンシートは、ブチラル樹脂を含む、請求項1または2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】 前記固形成分を30～70重量%、前記樹脂成分を1～10重量%、および分散剤を0.05～5重量%、それぞれ含み、残部が、前記溶剤成分である、請求項1ないし3のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項5】 前記金属粉末は、ニッケルを含む粉末である、請求項1ないし4のいずれかに記載の導電性ペースト。

【請求項6】 複数のセラミック層および前記セラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える、積層セラミック電子部品であって、  
前記内部導体膜は、請求項1ないし5のいずれかに記載の導電性ペーストを焼成して得られた焼結体からなる、積層セラミック電子部品。

【請求項7】 前記内部導体膜は、前記セラミック層を介して静電容量が得られるように配置され、さらに、前

記複数のセラミック層をもって構成される積層体の外表面上に形成され、かつ前記静電容量を取り出すため前記内部導体膜の特定のものに電気的に接続される外部電極を備え、それによって、積層セラミックコンデンサを構成する、請求項6に記載の積層セラミック電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、グラビア印刷に適した導電性ペーストおよびこの導電性ペーストを内部導体膜の形成のために用いて構成された積層セラミック電子部品に関するもので、特に、導電性ペーストに含まれる溶剤成分についての改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサなどの積層セラミック電子部品に備える複数のセラミック層の積層構造を有する積層体は、セラミックグリーンシートにスクリーン印刷などにより内部導体となるべき導電性ペーストを印刷し、積層した後、これらを同時焼成することにより得られる。

【0003】セラミックグリーンシートは、セラミック原料粉末、ブチラル樹脂等のバインダ成分および溶剤成分を含む混合物を混練かつ分散処理してスラリーとし、このスラリーをシート状に成形することによって得られる。

【0004】他方、導電性ペーストとしては、金属粉末等の導電性材料、エチルセルロース樹脂やアルキッド樹脂などのバインダ成分およびターピネオール等の溶剤成分を混合かつ分散処理して得られたものが用いられる。

【0005】内部導体膜のための一般的な導電性ペーストには、上述したように、バインダ成分すなわち樹脂成分としてエチルセルロースが用いられ、溶剤成分としてターピネオールが用いられている。

【0006】しかしながら、このような導電性ペーストをセラミックグリーンシートに印刷すると、ターピネオールによって、セラミックグリーンシートに含まれるバインダ成分としてのブチラル樹脂が溶解される。このブチラル樹脂の溶解は、セラミックグリーンシートの均質性の劣化を招く。このように、セラミックグリーンシートがダメージを受ける現象は、シートアタックと呼ばれている。

【0007】シートアタックは、ブチラル樹脂をセラミックグリーンシートのバインダ成分として用いた場合に限らず、導電性ペーストの溶剤成分がセラミックグリーンシートのバインダ成分を溶解し得る場合に発生する。

【0008】近年の携帯電話機を代表とする各種電子機器の小型化に伴い、積層セラミック電子部品に対しては、より一層の薄層化が望まれており、たとえば、積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体セラミック層の厚み、言い換えるとセラミックグリーンシートの厚み

が5 $\mu$ m程度にまで薄層化されている。シートアタックに関して、セラミックグリーンシートの厚みが比較的に厚い場合には実用上問題とはならないが、5 $\mu$ m以下にまで薄層化が進んできた場合、シートアタックによる悪影響が顕在化してくる。

【0009】シートアタックは、セラミックグリーンシートをキャリアフィルムのような支持体上で成形するとき、セラミックグリーンシートの支持体からの剥離不良をもたらしたり、セラミックグリーンシート内に穴や皺を生じさせたりする。その結果、生の積層体を得るための積層作業が困難になったり、また、このようなセラミックグリーンシートを用いて積層セラミック電子部品を製造すると、ショート不良発生率が高くなり、目的とする電気的特性が得られなかったりするといった問題を引き起こす。

【0010】そこで、シートアタックの問題を解消するため、たとえば、セラミックグリーンシート中のブチラール樹脂を溶解することのないような溶剤を主溶剤として導電性ペーストのための溶剤成分として用いたり、あるいは、主溶剤（ターピネオール）に対し、ブチラール樹脂を溶解することのないような別の溶剤をある一定量添加して混合溶剤系とした溶剤成分を導電性ペーストにおいて用いたりすることが、たとえば、特開平6-236827号公報、特開平7-21833号公報、特開平7-240340号公報、特開平8-162358号公報、特開平8-111346号公報、特開平11-53939号公報、特開平11-31634号公報、特開平11-273987号公報、特開平11-306860号公報等において提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のように、ブチラール樹脂を溶解しない点にだけ着目して溶剤成分を選定すると、溶剤の沸点と導電性ペーストの印刷塗膜の乾燥温度とのバランスが悪くなり、印刷塗膜の乾燥が非常に遅くなる場合がある。

【0012】グラビア印刷のような高速に印刷塗膜が形成されるような印刷方式に対応するためには、導電性ペーストとして、溶剤の乾燥速度がスクリーン印刷時に要求される乾燥速度に比べて大幅に速いものでなければならない。

【0013】また、導電性ペーストの印刷後において、セラミックグリーンシートは、通常、ロール状に巻き取られるが、導電性ペーストに含まれる溶剤成分の乾燥が遅いと、セラミックグリーンシート上の印刷塗膜の乾燥が不十分な状態のまま、セラミックグリーンシートが巻き取られることになる。そのため、印刷塗膜を形成する導電性ペーストが、これに重なる位置にあるセラミックグリーンシート部分に付着し、印刷図形に欠損部が生じたり、印刷塗膜の膜厚にばらつきが生じたり、印刷塗膜の表面に凹凸が激しく生じたりするなどの問題を引き起

こす。

【0014】また、導電性ペーストの乾燥が不十分なため、印刷塗膜内に溶剤成分が残存した状態となる。この状態で、セラミックグリーンシートの積層を行なうと、脱バインダ過程で残存していた溶剤成分が揮発する。このとき、生の積層体の内部から溶剤成分が揮発することになるため、揮発によって生じたガスは、積層体に備えるセラミックグリーンシート間に沿って外部へ抜けようとし、それに伴う応力が生の積層体に及ぼされ、その結果、層間剥離やクラック等の構造欠陥が発生しやすいという問題ももたらされる。

【0015】上述の不具合をできるだけ低減するため、溶剤乾燥工程で十分に時間をかけると、生産性が低下する。

【0016】他方、乾燥が速すぎる溶剤を用いた場合には、印刷の途中において溶剤成分が蒸発していくため、導電性ペーストの粘度が上昇し、それに伴い、グラビア印刷の版が導電性ペーストによって目詰まりしてしまう。その結果、印刷塗膜に欠損部が生じたり、印刷塗膜の膜厚にばらつきが生じたり、印刷塗膜の表面に凹凸が激しく生じたりするなど、良好な印刷適性が得られない。

【0017】そのため、このような不具合を有する印刷塗膜が形成されたセラミックグリーンシートを積層して得られた生の積層体を焼成したとき、内部導体膜において電極切れと呼ばれる断線が生じ、適正な導通が得られず、積層セラミック電子部品の電気的特性の不良といった不具合が生じる。

【0018】このようなことから、導電性ペーストの溶剤成分の選定にあたっては、前述したようなシートアタックと乾燥性との双方の観点から考慮しなければならない。

【0019】そこで、この発明の目的は、シートアタックの問題を解決するとともに、高速での安定したグラビア印刷を実施できるように、乾燥時間の適正化を図ることができ、それによって生産性を向上させることができ、また、層間剥離やクラックなどといった不具合を発生しない、グラビア印刷用導電性ペーストを提供しようとすることである。

【0020】この発明の他の目的は、上述した導電性ペーストを内部導体膜の形成のために用いて構成された積層セラミック電子部品を提供しようとすることである。

【0021】

【課題を解決するための手段】この発明は、複数のセラミック層およびセラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える積層セラミック電子部品における内部導体膜をグラビア印刷によって形成するために用いられる導電性ペーストに、まず、向けられる。

【0022】この発明に係る導電性ペーストは、金属粉末を含む固形成分と、樹脂成分と、分散剤と、溶剤成分



とを含む。前述した技術的課題を解決するため、この発明では、溶剤成分として、次のような特定の溶剤を用いることが特徴である。

【0023】すなわち、溶剤成分として用いられる溶剤を列挙すると、1-*P*-メンテン、*P*-メンタン、ミルセン、 $\alpha$ -ピネン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、3-オクチルアセテート、*P*-サイメン、1-メンチルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、1, 1-ジイソプロピルヘキサン、3, 7-ジメチルオクチルアセテート、およびエチルベンゼンである。

【0024】上に列挙した溶剤は、単独で用いられても、2種以上が混合されて用いられても、さらには、上に列挙した溶剤と他の溶剤（たとえば、上に列挙した溶剤とは沸点の異なる他の溶剤）との組み合わせで用いられてもよい。

【0025】この発明に係る導電性ペーストは、セラミック層となるべきセラミックグリーンシートにブチラル樹脂が含まれている積層セラミック電子部品の製造において特に有利に適用される。

【0026】この発明に係る導電性ペーストに含まれる上述した溶剤成分以外の固形成分、樹脂成分および分散剤の含有比率については、固形成分が30～70重量%、樹脂成分が1～10重量%、および分散剤が0.05～5重量%であることが好ましい。

【0027】導電性ペーストに含まれる金属粉末は、ニッケルを含む粉末であることが好ましい。

【0028】この発明は、また、複数のセラミック層およびセラミック層間の特定の界面に沿って延びる内部導体膜を備える、積層セラミック電子部品にも向けられる。この発明に係る積層セラミック電子部品は、上述の内部導体膜が、前述したような、この発明に係る導電性ペーストを焼成して得られた焼結体からなることを特徴としている。

【0029】この積層セラミック電子部品は、好ましくは、積層セラミックコンデンサに適用される。この場合、内部導体膜は、セラミック層を介して静電容量が得られるように配置され、さらに、積層セラミック電子部品は、複数のセラミック層をもって構成される積層体の外表面上に形成され、かつ静電容量を取り出すため内部導体膜の特定のものに電気的に接続される外部電極を備えている。

【0030】

【発明の実施の形態】図1は、この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストを用いて構成される積層セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

【0031】積層セラミックコンデンサ1は、積層体2を備えている。積層体2は、積層される複数の誘電体セラミック層3と、複数の誘電体セラミック層3の間の特

定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される複数の内部導体膜4および5とを備えている。

【0032】内部導体膜4および5は、積層体2の外表面にまで到達するように形成されるが、積層体2の一方の端面6にまで引き出される内部導体膜4と他方の端面7にまで引き出される内部導体膜5とが、積層体2の内部において、誘電体セラミック層3を介して静電容量が得られるように交互に配置されている。

【0033】上述の静電容量を取り出すため、積層体2の外表面上であって、端面6および7上には、内部導体膜4および5の特定のものに電気的に接続されるように、外部電極8および9がそれぞれ形成されている。また、外部電極8および9上には、ニッケル、銅などからなる第1のめっき層10および11がそれぞれ形成され、さらにその上には、半田、錫などからなる第2のめっき層12および13がそれぞれ形成されている。

【0034】このような積層セラミックコンデンサ1において、内部導体膜4および5は、以下に詳細に説明するような導電性ペーストを、誘電体セラミック層3となるべきセラミックグリーンシート上にグラビア印刷によって付与し、これを焼成して得られた焼結体から構成される。

【0035】導電性ペーストは、金属を含む固形成分と、樹脂成分と、分散剤と、溶剤成分とを含むものであるが、溶剤成分として、1-*P*-メンテン、*P*-メンタン、ミルセン、 $\alpha$ -ピネン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、3-オクチルアセテート、*P*-サイメン、1-メンチルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、1, 1-ジイソプロピルヘキサン、3, 7-ジメチルオクチルアセテート、およびエチルベンゼンから選ばれる少なくとも1種からなるもの、あるいは、上に列挙したもののから選ばれる少なくとも1種を含むものが用いられる。このような溶剤は、次のような知見に基づき選出されたものである。

【0036】シートアタックは、セラミックグリーンシートに含有されるバインダ樹脂が導電性ペースト中の溶剤成分により溶解されるために発生する。セラミックグリーンシートに含有されるバインダ樹脂としては、一般に、ブチラル樹脂が用いられている。

【0037】そこで、溶剤に対するブチラル樹脂の溶解度と、溶剤をセラミックグリーンシートに滴下した際に穴や皺が発生する発生度との関係を調査した結果、溶解度が1.0以下であると、溶剤をセラミックグリーンシートに滴下した際に穴や皺が発生しないことを見出した。

【0038】他方、導電性ペースト中の溶剤成分の相対蒸発速度（酢酸-*n*-ブチルを1とする。）と、印刷時のかすれや版へのペースト詰まりの発生度との関係を調査した結果、相対蒸発速度が、0.80以下である溶剤を用いると、印刷時のかすれやグラビア印刷用の版への

ペースト詰まりが発生しないことを見出した。

【0039】さらに、導電性ペースト中の溶剤成分の相対蒸発速度と、従来から適用されている一般的な乾燥条件の下での印刷塗膜の乾燥状態との関係、および積層セラミック電子部品における層間剥離やクラックの発生度との関係をそれぞれ調査した結果、相対蒸発速度が0.02以上である溶剤を用いると、印刷塗膜の十分な乾燥が確認され、また、積層セラミック電子部品における層間剥離やクラックが発生しないことを見出した。

【0040】このようなことから、導電性ペーストに含有される溶剤成分について、セラミックグリーンシートに含有されるバインダ樹脂に対する溶解度が1.0以下であるとともに、酢酸-n-ブチルを1としたときの相対蒸発速度が0.02以上かつ0.80以下であれば、このような溶剤成分を導電性ペーストにおいて用いたとき、シートアタックが生じず、乾燥時間の適正化を図れ、また、層間剥離やクラック等の構造欠陥が生じないことがわかる。

【0041】このような知見に基づいて見出されたのが、前に列挙したような種々の溶剤である。

【0042】これら溶剤は、単独ではなく、混合溶剤系であっても、さらには、これら溶剤の少なくとも1種と他の溶剤との混合溶剤系であっても、溶解度および相対蒸発速度が上記のような数値範囲を満たせば、導電性ペーストに含まれる溶剤成分として用いたとき、同様の効果が発揮される。すなわち、混合溶剤系に含まれる溶剤のうち、少なくとも1種が上記のような溶解度および相対蒸発速度の数値範囲を満足していなくても、混合溶剤として、これら溶解度および相対蒸発速度の数値範囲を満足していれば、この発明に係る導電性ペーストのための溶剤成分として用いることができる。

【0043】この発明に係る導電性ペーストに含まれる溶剤成分以外の固形成分、バインダとしての樹脂成分および分散剤については、公知のものを使用することができる。

【0044】固形成分に含まれる金属粉末としては、導電性ペーストと同時に焼成されるセラミックグリーンシートの焼成温度および焼成雰囲気耐える金属からなるものであればよい。

【0045】たとえば、積層セラミックコンデンサのための導電性ペーストに含まれる金属粉末としては、パラジウム、銀、金、白金、ニッケル、銅等からなる粉末もしくは、これら粉末の混合物、または上述した金属を含む合金からなる粉末を用いることができる。特に、ニッケルを含む粉末を用いると、積層セラミックコンデンサのコストの低減に有効である。

【0046】また、多層セラミック基板のための導電性ペーストに含まれる金属粉末としては、銀、パラジウム、銅等からなる粉末もしくはこれら粉末の混合物、または上述した金属を含む合金からなる粉末を用いること

ができる。

【0047】固形成分は、金属粉末の他、セラミック粉末を含んでもよい。図1に示した積層セラミックコンデンサ1について言えば、導電性ペーストをもって形成された内部導体膜4および5と誘電体セラミック層3となるべきセラミックグリーンシートとを積層した構造を有する生の状態の積層体2を高温で焼成した場合、内部導体膜4および5となる導電性ペーストに含まれる金属粉末とセラミックグリーンシートに含まれるセラミックとの間で焼結温度に差があると、積層体2の内部に焼結収縮のずれによる応力が発生するため、積層体2において、剥がれやクラック等が発生する。固形成分にセラミック粉末を含ませることにより、これらの弊害を生じにくくすることができる。

【0048】この発明に係る導電性ペーストにおいて、金属粉末を含む固形成分の含有比率は、30～70重量%とされることが好ましい。この範囲で固形成分の比率を調整することにより、目的とする印刷塗膜厚みを安定して得ることができる。

【0049】固形成分の含有比率が30重量%未満の場合、印刷塗膜中の固形成分の密度、より特定的には、金属粉末の密度が低くなり過ぎる。その結果、図1に示した積層セラミックコンデンサ1について言えば、焼結時において内部導体膜4および5の断線などの不具合が生じ、内部導体膜4および5の有効面積にばらつきが生じ、安定した電気的特性を有する積層セラミックコンデンサ1を得ることができないことがある。

【0050】他方、固形成分の含有比率が70重量%を超えると、グラビア印刷時に版詰まりによる印刷塗膜厚みのばらつき等の不具合が発生することがある。

【0051】樹脂成分としては、たとえば、エチルセルロース、アルキッド樹脂などを用いることができる。

【0052】この発明に係る導電性ペーストにおいて、樹脂成分の含有比率は、1～10重量%とされることが好ましい。

【0053】この樹脂成分の比率が1重量%未満であると、導電性ペーストの粘度が低くなり過ぎ、印刷時ににじみやダレなどが発生し、逆に10重量%より多いと、導電性ペーストの粘度が高くなり過ぎ、印刷時にかすれが発生することがある。これらににじみやかすれは、内部導体膜の形状不良をもたらし、積層セラミック電子部品の電気的特性のばらつきの原因となる。

【0054】他方、樹脂成分が10重量%より多いと、積層セラミック電子部品を得るための生の積層体中の有機物量が多くなるため、脱脂性の低下による構造欠陥等が発生して、積層セラミック電子部品の特性低下および歩留まりの低下を引き起こすことがある。

【0055】分散剤としては、アニオン性または脂肪酸系の分散剤を適宜用いることができる。

【0056】この発明に係る導電性ペーストにおいて、

分散剤の含有比率は、0.05～5重量%とされることが好ましい。分散剤の添加量は、直接、導電性ペーストの分散性に影響するため、固形成分の含有比率に応じて、上記の範囲内で使い分けられる。

【0057】分散剤の含有比率が0.05重量%未満の場合、金属粉末のような固形成分粉末の表面への分散剤の吸着量が十分でないため、分散性が低下して、固形成分粉末の凝集により、印刷塗膜上の塊状物が増加して、積層セラミック電子部品の特性が低下することがある。

【0058】他方、分散剤の含有比率が5重量%より多いと、積層セラミック電子部品を得るための生の積層体中の有機物量が増加するため、脱脂性の低下による構造欠陥等が発生し、得られた積層セラミック電子部品の特性低下および歩留まり低下を引き起こすことがある。

【0059】以上、この発明に係るグラビア印刷用導電性ペーストが内部導体膜の形成に用いられる積層セラミック電子部品として、図1に示すような積層セラミックコンデンサ1あるいは多層セラミック基板を例示したが、その他、積層セラミックインダクタ、積層セラミックLC部品などの積層セラミック電子部品に備える内部\*20

\*導体膜のグラビア印刷による形成にも適用することができる。

【0060】次に、この発明に従って実施した実験例について説明する。

【0061】

【実験例1】実験例1では、導電性ペーストに含まれる溶剤を各々単独で用いた。

【0062】1. 溶剤成分の準備

この実験例1において、表1に示すように、溶剤として、1-P-メンテン、P-メンタン、ミルセン、 $\alpha$ -ピネン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、3-オクチルアセテート、P-サイメン、1-メンチルアセテート、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、1,1-ジイソプロピルヘキサン、3,7-ジメチルオクチルアセテート、エチルベンゼン、シトロネリールフォーマート、n-プロパノール、ターピネオール、オシメン、およびL-メントンをそれぞれ用意した。

【0063】

【表1】

溶剤記号	溶剤種	溶解度	相対蒸発速度
A	1-P-メンテン	0.042	0.172
B	P-メンタン	0.028	0.195
C	ミルセン	0.493	0.177
D	$\alpha$ -ピネン	0.112	0.105
E	$\alpha$ -テルピネン	0.919	0.113
F	$\gamma$ -テルピネン	0.072	0.046
G	3-オクチルアセテート	0.319	0.056
H	P-サイメン	0.072	0.084
I	1-メンチルアセテート	0.501	0.020
J	ジヒドロターピニルメチルエーテル	0.117	0.051
K	ターピニルメチルエーテル	0.286	0.087
L	1,1-ジイソプロピルヘキサン	0.104	0.121
M	3,7-ジメチルオクチルアセテート	0.108	0.031
N	エチルベンゼン	0.892	0.730
O	シトロネリールフォーマート	0.460	0.013
P	n-プロパノール	20.00	0.940
Q	ターピネオール	12.20	0.016
R	オシメン	15.36	0.156
S	L-メントン	6.610	0.027

【0064】2. 溶解度の調査

表1に示した各溶剤A～Sに関して、後でセラミックグリーンシートにおいて用いようとするバインダであるブチラール樹脂20gを、各溶剤200g中に添加し、攪拌機により均一に混合した。その後、その上澄み部分のみを遠心分離機にかけ、遠心分離後の溶液の上澄みを100g採取した。採取した上澄み液を、50℃の温度で1330Paの真空度に設定された真空オーブン中で24時間乾燥した。乾燥後に残った粉末の重量を測定することによって、溶解度を求めた。その結果が表1の「溶※50

※解度」の欄に示されている。

【0065】3. 相対蒸発速度の調査

表1に示した各溶剤A～Sに関して、各溶剤10gを、同一形状の容器において秤量し、60℃の温度に設定されたオーブン中で30分間乾燥した。そのときの乾燥減量を測定し、この測定結果から、単位時間かつ単位面積あたりの乾燥減量を算出した。

【0066】上記と同様の方法で、酢酸-n-ブチルに関しても、単位時間かつ単位面積あたりの乾燥減量を算出した。

【0067】次に、酢酸-n-ブチルについての乾燥減量を1とした場合の各溶剤の相対乾燥減量を求め、これを相対蒸発速度とした。その結果が、表1の「相対蒸発速度」の欄に示されている。

#### 【0068】4. 導電性ペーストの製造

次に、固形成分（ニッケル粉末）、分散剤、および表1に示した溶剤A～Sの各々を混合することによって、第1ミルペースを得て、これを玉石（5mm径）とともに容積1リットルの樹脂ボット中で調合した。この調合済みボットを一定回転速度で12時間回転させることによって、ボットミル分散処理を行ない、第1スラリーを得た。

【0069】次に、上記ボット中に、樹脂成分と溶剤とを予め混合しておいた有機ビヒクルを添加することによって、第2ミルペースを得て、さらに一定回転速度で12時間回転させることによって、ボットミル分散処理を行ない、第2スラリーを得た。

【0070】次に、第2スラリーを加温した状態でスラリー粘度が0.5Pa・s以下になるように調整した後、目開きが20 $\mu$ m、10 $\mu$ m、5 $\mu$ m、3 $\mu$ mおよび最終段に固形成分に含まれる金属粉末の平均一次粒径の2倍の目開きのメンブレン式フィルタを用いて、圧力1.5kg/cm<sup>2</sup>未満の加圧濾過を行ない、塊状物を除去する濾過処理を行い、表2に示した試料1～19の各々に係る導電性ペーストを得た。

#### 【0071】5. セラミックグリーンシートの製造

微細化した90重量%のチタン酸バリウム系粉末と、5重量%のブチラル樹脂と、5重量%のエタノールとを混練することによって、セラミックスラリーを得て、これにドクターブレードを適用して、厚さ5 $\mu$ mのセラミックグリーンシートを成形した。

#### 【0072】6. 評価

##### （1）耐シートアタック性

前述した導電性ペースト1～19の各々を、上記セラミックグリーンシートに、20m/分の速度でグラビア印刷した。印刷後のセラミックグリーンシートを、100℃の温度に設定された熱風方式乾燥機に入れ、2秒間乾燥した。乾燥後のセラミックグリーンシートの表面および裏面に、穴または皺が生じていないかを、金属顕微鏡（倍率100倍）にて確認した。

【0073】セラミックグリーンシートに穴または皺が生じているのは、用いられた導電性ペースト中の溶剤成分がセラミックグリーンシート中のバインダを溶解およ

び膨潤させた結果であり、このように穴または皺が確認されたものは、シートアタックが生じているものとみなすことができる。

【0074】したがって、穴または皺の有無によるシートアタックの有無についての評価結果が、表2の「耐シートアタック性」の欄に示されている。ここで、「○」は、穴または皺が確認されなかったことを示し、「×」は、穴または皺が確認されたことを示している。

##### 【0075】（2）乾燥性

10 上記耐シートアタック性の評価のための乾燥条件と同様の乾燥条件を経た印刷塗膜に関し、乾燥が十分であるかの評価を行なった。評価の方法は、この乾燥条件を経た印刷塗膜を指で触れ、指に塗膜が付着しないものを乾燥が十分であるとし、指に塗膜が付着するものを乾燥が不十分であるとした。その結果が、表2の「乾燥性」の欄に示されている。表2において、「○」は、乾燥が十分であったことを示し、「×」は、乾燥が不十分であったことを示している。

20 【0076】（3）印刷塗膜の欠損・印刷版の目詰まり  
前述した耐シートアタック性の評価において実施したグラビア印刷と同様の条件によってグラビア印刷された印刷塗膜の欠損が生じていないかを光学顕微鏡にて観察した。また、印刷後のグラビア印刷版に目詰まりが生じていないかを、光学顕微鏡にて観察した。これらの結果が、表2の「欠損」および「目詰まり」の各欄に示されている。

##### 【0077】（4）構造欠陥

前述した耐シートアタック性の評価において実施したグラビア印刷および乾燥の各工程を経た複数のセラミックグリーンシートを積層し、熱圧着することによって、内部導体膜となる印刷塗膜が100層形成された生の積層体を作製した。

【0078】次に、この生の積層体を、3mm×5mmの平面寸法となるようにカットし、脱脂および焼成を実施して、焼結後の積層体を得た。

40 【0079】次に、得られた各焼結後の積層体を研磨し、その研磨断面を光学顕微鏡にて観察することによって、内部導体膜とセラミック層との界面における層間剥離およびクラックなどの構造欠陥の発生の有無を調査した。50個の試料に対する、構造欠陥が発生した試料数が、表2の「構造欠陥発生数」の欄に示されている。

##### 【0080】

【表2】

試料 番号	使用 溶剤種	耐シートアタック性	乾燥性	欠陥	目詰まり	構造欠陥 発生数	判定
1	A	○	○	無	無	0/50	○
2	B	○	○	無	無	0/50	○
3	C	○	○	無	無	0/50	○
4	D	○	○	無	無	0/50	○
5	E	○	○	無	無	0/50	○
6	F	○	○	無	無	0/50	○
7	G	○	○	無	無	0/50	○
8	H	○	○	無	無	0/50	○
9	I	○	○	無	無	0/50	○
10	J	○	○	無	無	0/50	○
11	K	○	○	無	無	0/50	○
12	L	○	○	無	無	0/50	○
13	M	○	○	無	無	0/50	○
14	N	○	○	無	無	0/50	○
* 15	O	○	×	無	無	34/50	×
* 16	P	×	○	有	有	41/50	×
* 17	Q	×	×	無	無	38/50	×
* 18	R	×	○	無	無	28/50	×
* 19	S	×	○	無	無	22/50	×

【0081】表2において、試料番号に\*を付したものは、この発明の範囲外の試料である。

#### 【0082】7. 考察

表2に示すように、試料1～14は、耐シートアタック性、乾燥性、欠損、目詰まりおよび構造欠陥発生数のすべてに関して、不具合が生じておらず、良好な結果を示している。これら試料1～14については、表1に示すように、導電性ペーストに用いられた溶剤A～Nは、溶解度が1.0以下であり、また、相対蒸発速度が0.02以上かつ0.80以下の条件を満たしている。

【0083】これらに対して、試料15は、表2に示すように、耐シートアタック性、欠損および目詰まりに関して、不具合が生じておらず、良好な結果を示しているが、乾燥性に不具合が生じ、また、構造欠陥発生数が34/50というように多い。これは、試料15において導電性ペーストに用いた溶剤Oの相対蒸発速度が、表1に示すように、0.013というように非常に遅いためであると考えられる。溶剤成分の乾燥が遅いため、印刷塗膜の乾燥が不十分となり、印刷塗膜内に溶剤成分が残存した状態で、セラミックグリーンシートの積層を行なうことになり、脱バインダ過程で残存していた溶剤成分が揮発し、これによって、層間剥離やクラック等の構造欠陥が多く発生したと考えられる。

【0084】試料16は、表2に示すように、乾燥性は良好であるが、耐シートアタック性、欠損、目詰まりおよび構造欠陥発生数において不具合が生じている。これは、試料16において用いた導電性ペーストに含まれる溶剤Pの溶解度が、表1に示すように、20.00というように大きく、かつ、相対蒸発速度が0.940とい\*

\*うように速いためであると考えられる。すなわち、溶解度が大きいことによって、シートアタックが生じ、相対蒸発速度が速いことにより、グラビア印刷の過程で溶剤が揮発していき、導電性ペーストの粘度が上昇していったためであると考えられる。

【0085】試料17は、表2に示すように、欠損および目詰まりに関して不具合は生じておらず、良好な結果を示しているが、耐シートアタック性、乾燥性および構造欠陥発生数に関して不具合が生じている。これは、試料17において用いた導電性ペーストに含まれる溶剤Qの溶解度が、表1に示すように、12.20というように大きく、かつ、相対蒸発速度が0.016というように遅いためであると考えられる。すなわち、溶解度が大きいことによって、シートアタックが生じ、相対蒸発速度が遅いことにより、印刷塗膜の乾燥が不十分となり、印刷塗膜内に溶剤成分が残存した状態となることにより、層間剥離やクラック等の構造欠陥が発生したものと考えられる。

【0086】試料18および19は、表2に示すように、乾燥性、欠損および目詰まりに関しては不具合は生じておらず、良好な結果を示しているが、耐シートアタック性および構造欠陥発生数において不具合が生じている。これは、試料18および19において用いた導電性ペーストにそれぞれ含まれる溶剤RおよびSの溶解度が、表1に示すように、それぞれ、15.36および6.610というように大きいことにより、シートアタックが生じたためと考えられる。

#### 【0087】

【実験例2】この実験例2では、導電性ペーストに含

れる溶剤成分として、表3に示す混合比率をもって混合された混合溶剤系を用いた。

【0088】実験例の場合と同様の方法により各混合溶剤の溶解度および相対蒸発速度を調査した。その結果が\*

\*表3に示されている。

【0089】

【表3】

溶剤 記号	混合溶剤種	混合比率 (重量%)	溶解度	相対蒸発速度
a	1- $\rho$ -メンテン+ $\rho$ -メンテン	50 : 50	0.035	0.184
b	L-メントン+1-メンチルアセート	50 : 50	3.556	0.024
c	L-メントン+1-メンチルアセート	5 : 95	0.807	0.025
d	シトロネールフォーメート +3,7-ジメチルオクチルアセート	50 : 50	0.284	0.022
e	シトロネールフォーメート+ +3,7-ジメチルオクチルアセート	70 : 30	0.354	0.018
f	エチルベンゼン+1-メンチルアセート	50 : 50	0.697	0.375
g	$\alpha$ -ピネン+ $\alpha$ -テルピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	0.342	0.090
h	L-メントン+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	2.699	0.056
i	L-メントン+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	10 : 45 : 45	0.744	0.071
j	シトロネールフォーメート+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	0.239	0.051
k	シトロネールフォーメート+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	80 : 10 : 10	0.423	0.019
l	エチルベンゼン+ $\alpha$ -ピネン + $\gamma$ -テルピネン	40 : 30 : 30	0.412	0.337
m	ターピネオール+ $\rho$ -メンテン	5 : 95	0.637	0.166

【0090】以後、実験例1の場合と同様の方法により、導電性ペーストを製造し、セラミックグリーンシートを製造し、また、耐シートアタック性、乾燥性、欠損の有無、目詰まりの有無および構造欠陥発生数を評価した。

※【0091】これら耐シートアタック性、乾燥性、欠損、目詰まりおよび構造欠陥発生数の各評価結果が表4に示されている。

【0092】

※【表4】

試料 番号	使用 溶剤種	耐シート アタック性	乾燥性	欠陥	目詰まり	構造欠陥 発生数	判定
21	a	○	○	無	無	0/50	○
* 22	b	×	○	無	無	28/50	×
23	c	○	○	無	無	0/50	○
24	d	○	○	無	無	0/50	○
* 25	e	○	×	無	無	36/50	×
26	f	○	○	無	無	0/50	○
27	g	○	○	無	無	0/50	○
* 28	h	×	○	無	無	32/50	×
29	i	○	○	無	無	0/50	○
30	j	○	○	無	無	0/50	○
* 31	k	○	×	無	無	38/50	×
32	l	○	○	無	無	0/50	○
33	m	○	○	無	無	0/50	○

【0093】表4において、試料番号に\*を付したものは、この発明の範囲外の試料である。

【0094】表4に示すように、試料21、23、24、26、27、29、30、32および33は、耐シ★50

★ートアタック性、乾燥性、欠損、目詰まりおよび構造欠陥発生数に関して不具合が生じておらず、良好な結果を示している。これは、これら試料において用いた導電性ペーストにそれぞれ含まれる混合溶剤a、c、d、f、

g、i、j、lおよびmに関して、表3に示すように、溶解度が1.0以下であり、また、相対蒸発速度が0.02以上かつ0.80以下であるという条件を満足しているためである。

【0095】試料25および31は、表4に示すように、耐シートアタック性、欠損および目詰まりに関して不具合は生じておらず、良好な結果を示しているが、乾燥性に不具合があり、また、構造欠陥発生数が、それぞれ、36/50および38/50というように多い。これは、試料25および31において用いた導電性ペーストにそれぞれ含まれる混合溶剤eおよびkの相対蒸発速度が、表3に示すように、それぞれ、0.018および0.019というように遅いためである。溶剤の乾燥が遅いため、印刷塗膜の乾燥が不十分となり、印刷塗膜内に溶剤成分が残存した状態で生の積層体の脱バインダが行なわれ、この脱バインダ過程で残存していた溶剤成分が揮発することになり、層間剥離やクラック等の構造欠陥が多発したものと考えられる。

【0096】試料22および28は、表4に示すように、欠損および目詰まりに関しては不具合が生じておらず、良好な結果を示しているが、耐シートアタック性および構造欠陥発生数に関して不具合が生じている。これは、試料22および28において用いた導電性ペーストにそれぞれ含まれる混合溶剤bおよびhの溶解度が、表3に示すように、それぞれ、3.556および2.699というように大きいことにより、シートアタックが生じたためと考えられる。

【0097】

【実験例3】実験例3は、導電性ペーストに含まれる固形成分、樹脂成分および分散剤の各々についての好ましい含有比率を確認するために実施したものである。

【0098】この実験例3では、導電性ペーストに含まれる溶剤成分として、実験例1において用いた1-P-メンテンを用い、実験例1の場合と同様の方法によって、導電性ペーストを製造した。このとき、表5に示すように、固形成分（ニッケル粉末）、樹脂成分および分散剤の各々の比率を変え、かつ残部を溶剤成分（1-P-メンテン）として、各試料に係る導電性ペーストを作製した。

【0099】

【表5】

試料 番号	固形成分 (重量%)	樹脂成分 (重量%)	分散剤 (重量%)
41	30	5	3
42	70	5	3
43	50	1.0	3
44	50	10	3
45	50	5	0.05
46	50	5	5.0

【0100】次に、実験例1の場合と同様の方法によ

り、セラミックグリーンシートを製造した。

【0101】次に、セラミックグリーンシート上に、目的とする導体膜厚みが1.5μmとなる所定の印刷条件を適用しながら、各試料に係る導電性ペーストをグラビア印刷し、得られた印刷塗膜について、厚み、塊状物の有無および欠損部の有無を評価するとともに、印刷後のグラビア印刷版への目詰まりの有無を評価した。なお、これらの評価は、印刷面積中の任意の50点について行ない、厚みは蛍光X線により測定し、塊状物の有無、欠損部の有無および目詰まりの有無については、金属顕微鏡により観察した。

【0102】これら結果が、表6において、「印刷塗膜厚み」、「塊状物の有無」、「欠損部の有無」および「目詰まりの有無」の各欄に示されている。

【0103】次に、導電性ペーストを印刷したセラミックグリーンシートを乾燥した後、所定の枚数を積層して、所定の条件で加圧した後、所定の寸法にカットし、100nFの静電容量を設計値とする積層セラミックコンデンサのための生の積層体を得た。次に、生の積層体を、所定の温度にて焼成し、さらに外部電極を焼き付けによって形成し、試料となる積層セラミックコンデンサを得た。

【0104】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの静電容量を求めた。その結果が、表6において、「静電容量」の欄に示されている。

【0105】

【表6】

試料 番号	印刷 塗膜厚み (μm)	塊状物 の有無	欠損部 の有無	目詰まり の有無	静電容量 (nF)
41	1.45	無	無	無	101
42	1.52	無	無	無	100
43	1.48	無	無	無	103
44	1.51	無	無	無	98
45	1.48	無	無	無	101
46	1.46	無	無	無	100

【0106】前の表5に示すように、試料41～46は、すべて、固形成分が30～70重量%、樹脂成分が1～10重量%、および分散剤が0.05～5重量%の範囲内にある。

【0107】このような固形成分、樹脂成分および分散剤についての含有比率を有する導電性ペーストによれば、表6に示すように、印刷塗膜厚み、塊状物の有無、欠損物の有無、目詰まりの有無および静電容量に関して、いずれも、不具合が認められなかった。

【0108】

【発明の効果】以上のように、この発明に係るグラビア印刷用の導電性ペーストによれば、そこに含まれる溶剤成分として、特にブチラール樹脂をバインダ樹脂として用いたセラミックグリーンシートに対してシートアタッ

クを生じさせないものが用いられ、また、この溶剤成分は、タービネオールに比べて乾燥時間の短縮を図れ、グラビア印刷といった高速の印刷方法にも十分に対応できるようになり、また、溶剤成分の残存による層間剥離やクラック等の構造欠陥が生じないようにすることができる。また、溶剤成分の乾燥が速すぎる場合に生じる印刷過程での導電性ペーストの粘度の上昇といった問題も回避でき、グラビア印刷に関して、良好な印刷適性を得ることができる。

【0109】したがって、良好な生産効率および歩留まりをもって、たとえば積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品を製造することができる。

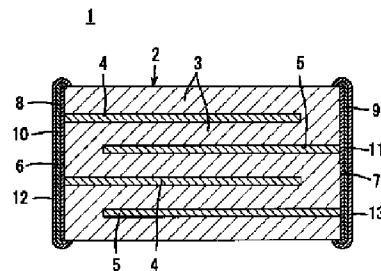
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係るグラビア印刷用の導電性ペーストを用いて構成される積層セラミック電子部品の一例としての積層セラミックコンデンサ1を図解的に示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 積層体
- 3 誘電体セラミック層
- 4, 5 内部導体膜
- 8, 9 外部電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 前田 昌禎  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AF06 AH01 AH09  
AJ01  
5G301 DA10 DA42 DD01